云 南 植 物 研 究 1994; 16 (4): 354—356
Acta Botanica Yunnanica

威麦宁的酚性成分

张雯洁[2] 李兴从[1] 刘玉青[1] 姚荣成[3] 野中源一郎[4] 杨崇仁[1]*

([1] 中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究实验室, 昆明 650204)

([2] 云南省药品检验所, 昆明 650011)

([3] 曲靖地区人民医院, 曲靖)

([4] 九州大学, 日本, 福冈)

PHENOLIC CONSTITUENTS FROM FAGOPYRUM DIBOTRYS

ZHANG Wen-Jie[2], LI Xing-Cong[1], LIU Yu-Qing[1], YAO Rong-Cheng[3]
NONAKA Gen-Ichiro[4], YANG Chong-Ren[1]*

([1] *Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences*, Kunming 650204)

([2] *Yunnan Institute for Drug Control*, Kunming 650031)

([3] *The Hospital of Qujing*, Yunnan)

([4] *Kyushu University*, Fukuoga, Japan)

关键词 金荞麦, 酚性成分

Key words *Fagopyrum dibotrys*, Phenolic constituents

威麦宁为蓼科荞麦属植物金荞麦(*Fagopyrum dibotrys* (D. Bon)Hara = *Fagopyrum cymosum* (Trev.)Meisn.)干燥根茎提取的抗癌活性部位。金荞麦也称野荞麦、天荞麦根等，在《本草拾遗》、《李氏草秘》、《纲目拾遗》中均有记载，味酸苦，性寒，有清热解毒、祛风利湿的功效，是一种民间常用中草药。药理和临床研究表明威麦宁对肺癌有一定的治疗作用，并能缓解放疗、化疗的副作用。我们过去曾报道了威麦宁的化学特性，并用薄层层析和高压液相色谱分析了其化学组成[1]。本文作为开发新药威麦宁基础研究的一部分，进一步对其酚性成分进行研究。

威麦宁经葡聚糖凝胶和大孔吸附树脂柱层析反复分离得到 6 个酚性化合物，经旋光、核磁共振波谱及负离子快速原子轰击质谱测定，分别鉴定为：3，4-二羟基苯甲酸（1)、没食子酸（2)、(-）表儿茶素（3)、(-）表儿茶素-3-O-没食子酸酯（4)、原矢车菊素 B-2（5)、原矢车菊素 C-1（6)，其中原矢车菊素 B-2 为主要成分，含量为该活性部位的 0.19%。

实验部分

熔点用 WC-1 型显微熔点仪测定，温度未校正。紫外光谱用 UV-210A 型紫外光谱仪测定。核磁共振波谱用 AM-400 型核磁共振波谱仪测定。柱层析用葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 和大孔吸附树脂 MCI gel, 薄层层析用硅胶薄层层析板（Kieselgel 60 F_{254}, Merck)，展开剂为苯-醋酸乙酯-甲酸（3：

* 通讯联系人

1993-12-01 收稿

6∶1)。

威麦宁 270 g 加水溶解后过滤，滤液经过 Sephadex LH−20 柱层析，分别得到 H_2O, 60%MeOH, 80%MeOH, MeOH 以及 50%Me_2CO 洗脱部分。80%MeOH 洗脱部分经 Sephadex LH−20 和 MCI gel 反复柱层析分离得到化合物 1(95 mg)、2(62 mg)和 3(61 mg); MeOH 洗脱部分经 Sephadex LH−20 和 MCI gel 反复柱层析分离得到化合物 5(513 mg)和 6(37mg); 50% Me_2CO 洗脱部分经 Sephadex LH−20 和 MCI gel 反复柱层析纯化得到化合物 4(73 mg)。

3,4−二羟基苯甲酸(3,4−dihydroxybenzoic acid) (1) 得率 0.035%, 为白色颗粒状结晶, mp 199—200℃ ; UVλ_{max}^{MeOH}(lgε): 208.5(4.35), 216(4.26), 257(3.96), 294(3.71); FAB−MS m/z: 153$[M-H]^-$, 137$[M-OH]^-$, 109$[M-COOH]^-$; ^{1}H NMR[$(CD_3)_2CO$]: δ7.52(1H, d, J=2.0Hz, H−2), 6.89(1H, d, J=8.0Hz, H−5), 7.47(1H, dd, J=8.0Hz, 2.0Hz, H−6); ^{13}C NMR[$(CD_3)_2CO$]: δ122.83(C−1), 117.37(C−2), 145.44(C−3), 150.73(C−4), 115.58(C−5), 123.58(C−6), 168.26(COOH)。

没食子酸 (gallic acid) (2) 得率 0.023%, 为白色针状结晶, mp 222—223℃; UVλ_{max}^{MeOH}(lgε): 217(4.44), 270(3.97); FAB−MS m/z: 169$[M-H]^-$, 153$[M-OH]^-$, 125$[M-COOH]^-$; ^{1}H NMR[$(CD_3)_2CO$]: δ 7.12(2H, s, H−2, H−6); ^{13}C NMR[$(CD_3)_2CO$]: δ122.05(C−1), 110.07(C−2, C−7), 145.93(C−3, C−5), 138.60(C−4), 168.02(COOH)。

(−)表儿茶素[(−)epicatechin] (3) [2] 得率 0.023%, 为白色针状结晶, $[\alpha]_D^{19}$−61°(c=0.34, MeOH); UVλ_{max}^{MeOH}(lgε): 209(4.70), 226(4.29), 280.5(3.68), 287(3.55); FAB−MS m/z: 289$[M-H]^-$; ^{1}H NMR [$(CD_3)_2CO$]: δ4.85(1H, s, H−2), 4.18(1H, s, H−3), 2.83(1H, dd, J=16.0Hz, 4.4Hz, H−4a), 2.71(1H, dd, J=16.0Hz, 3.2Hz, H−4b), 5.90(1H, d, J=2.2Hz, H−6), 6.00(1H, d, J=2.2Hz, H−8), 7.03(1H, d, J=1.7Hz, H−2′), 6.77(1H, d, J=8.0Hz, H−5′), 6.81(1H, dd, J=8.0Hz, 2.0Hz, H−6′); ^{13}C NMR[$(CD_3)_2CO$]: δ79.39(C−2), 66.84(C−3), 28.89(C−4), 99.73(C−4a), 95.62, 96.15(C−6,8), 157.07, 157.51(C−5,7,8a), 132.18(C−1′), 115.44(C−2′), 145.33(C−3′), 145.19(C−4′), 115.20(C−5′), 119.30(C−6′)。

(−)表儿茶素−3−O−没食子酸酯[(−)epicatechin 3−O−gallate](4) [3] 得率 0.027%, 为类白色无定形粉末, $[\alpha]_D^{19}$−132°(c=0.42, MeOH); UVλ_{max}^{MeOH}(lgε): 207.5(4.86), 278.5(4.20); FAB−MS m/z: 441$[M-H]^-$; ^{1}H NMR [$(CD_3)_2CO$]; δ5.11(1H, s, H−2), 5.50(1H, m, H−3), 2.88—3.05(1H, m, H−4), 6.01(1H, d, J=2.0Hz, H−6), 6.04(1H, d, J=2.0Hz, H−8), 7.07(1H, d, J=2.0Hz, H−2′), 6.76(1H, d, J=8.0Hz, H−5′), 6.87(1H, dd, J=8.0Hz, 2.0Hz, H−6′), 7.02(2H, s, H−2″,6″); ^{13}C NMR[$(CD_3)_2CO$]: δ78.02(C−2), 69.49(C−3),

26.52(C-4), 98.84(C-4a), 95.68, 96.47(C-6,8), 156.96, 157.41, 157.69(C-5, 7, 8a), 131.26(C-1′), 114.86(C-2′), 145.39(C-3′), 145.46(C-4′), 115.58(C-5′), 119.06(C-6′), 166.20(COO), 121.67(C-1″), 109.91(C-2″,6″), 145.86(C-3″,5″), 138.82(C-4″)。

原矢车菊素 B-2(procyanidin B-2) (5) [2,3] 得率 0.19%, 为黄棕色无定形粉末, $[\alpha]_D^{15}$+0.56 ° (c=0.89, MeOH); UVλ_{max}^{MeOH}(lgε): 208(4.96), 281(3.95); FAB-MS m/z: 577[M-H]$^-$; 289[M-(epicatechin)]$^-$; ^{1}H NMR [$(CD_3)_2CO$]; δ2.73(1H, brd, J=16.0Hz, H-4″a), 2.89(1H, dd, J=16.0Hz, 4.0Hz, H-4″b), 3.98(1H, m, H-3), 4.32(1H, m, H-3′), 4.71(1H, s, H-4), 4.98(1H, brs, H-2′), 5.05(1H, brs, H-2), 5.93—6.03(3H, m, H-6, 6′,8′), 6.64— 6.96(6H, Ar-H); ^{13}C NMR[$(CD_3)_2CO$]: δ76.84(C-2), 79.17(C-2″), 72.85(C-3), 66.30(C-3″), 36.81(C-4), 29.01(C-4″), 97.09(C-4a), 100.56(C-4″a), 95.92, 96.45(C-6, 6″, 8, 8″), 154.26, 155.78, 157.51, 158.29(C-5, 5″, 7, 7″, 8a, 8″a), 132.20(Ar-1), 115.49(Ar-2), 145.32(Ar-3), 145.21(Ar-4), 115.16(Ar-5), 119.22(Ar-6), 131.65(Ar-1′), 114.88(Ar-2′), 145.15(Ar-3′), 144.98(Ar-4′), 114.88(Ar-5′), 106.95(Ar-6′)。

原矢车菊素 C-1(procyanidin C-1) (6) [4] 得率 0.014%, 为棕色无定形粉末, $[\alpha]_D^{18}$+59 ° (c=0.16, MeOH); UVλ_{max}^{MeOH}(lgε): 206(5.11), 280.5(4.17): FAB-MA m/z: 865 [M-H]$^-$, 577[M-(epicatechin)]$^-$; ^{1}H NMR [$(CD_3)_2CO$]; δ2.70—2.90(2H, m, H-4″), 4.33(1H, m, H-3″), 4.73(2H, m, H-4, 4″), 4.99(1H, s, H-2″), 5.03(1H, brs, H-2′), 5.17(1H, brs, H-2), 5.96—6.04(4H, m, H-6, 6′, 6″, 8), 6.67—7.17(9H, m, Ar-H); ^{13}C NMR[$(CD_3)_2CO$]: δ79.02(C-2), 76.54(C-2′, 2″), 66.11(C-3), 72.81(C-3′), 71.70(C-3″), 29.05(C-4), 36.90(C-4′), 36.74(C-4″), 100.45, 97.20(C-4a, 4′a, 4″a), 95.81, 96.41(C-6, 6′, 6″, 8, 8′, 8″), 153.88, 154.41, 155.65, 156.32, 156.68, 157.28, 158.00, 158.33(C-5, 5′, 5″, 7, 7′, 7″, 8a, 8′a, 8″a), 132.01(Ar-1), 115.62(Ar-2), 145.19(Ar-3), 144.95(Ar-4), 115.62(Ar-5), 118.81(Ar-6), 131.59(Ar-1′, 1″), 114.89(Ar-2′,2″), 144.95(Ar-3′, 3″), 144.86(Ar-4′, 4″), 114.89(Ar-5′, 5″), 106.98(Ar-6′, 6″)。

致谢 本室仪器组测定核磁共振谱和旋光, 日本广岛大学笠井良次先生测定 FAB-MS。

参 考 文 献

〔1〕姚荣成, 吴友仁, 杨崇仁等. 云南产金荞麦根茎抗肿瘤有效部位的化学研究. 云南植物研究, 1989, **11**(2): 215—218.

〔2〕Nonaka G-I, Nishioka I. Tannins and related compounds. Ⅶ. Phenylpropanoid-substituted epicatechins, *Cinchona succirubra*. (1). *Chem Pharm Bull*, 1982, **30**(12): 4268—4276.

〔3〕Nonaka G-I, Nishioka I, Nagasawa T, *et al*. Tannins and related compounds. Ⅰ. Rhubarb. *Chem Pharm Bull*, 1982, **29**(10): 2862—2870.

〔4〕Nonaka G-I, Kawahara O, Nishioka I. Tannins and related compounds. Ⅷ. A new type of proanthocyanidin, cinchonains Ⅱa and Ⅱb from *Cinchona succirubra*. *Chem Pharm Bull*, 1982, **30**(12): 4277—4282.